

(54) REVERSIBLE THERMAL RECORDING MATERIAL

- (11) 2-1363 (A) (43) 5.1.1990 (19) JP  
(21) Appl. No. 64-16659 (22) 26.1.1989 (33) JP (31) 88p.14754 (32) 27.1.1988  
(71) RICOH CO LTD (72) YOSHIHIKO HOTTA(1)  
(51) Int. Cl.<sup>5</sup> B41M5/26, B41M5/36

**PURPOSE:** To form a high contrast image by providing on a support a thermal layer, with a reversibly changing transparency depending upon temperature, which is obtained by dispersing an organic low-molecular substance in a basic resin material and thereby forming a thermal recording medium.

**CONSTITUTION:** A thermal layer is provided, on a support, which is composed of a basic resin material and an organic low-molecular substance contained in the former, as main components, and has a transparency changing reversibly depending upon temperature. Thus a reversible thermal recording material is obtained. In this case, the afore-mentioned organic low-molecular substance consists of at least, one type of higher aliphatic acid with 16 carbons or more and at least, one type of aliphatic saturated dicarboxylic acid and its derivative, which are blended at a weight ratio of 95 to 5-20 to 80. The thermal recording material has a high transparency temperature range which extends widely, so that the transparent section becomes highly preservable.

訂正有り

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-1363

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)1月5日

B 41 M 5/26  
5/36

6956-2H B 41 M 5/18 1 0 1 A  
6956-2H 1 1 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 可逆性感熱記録材料

⑮ 特 願 平1-16659

⑯ 出 願 平1(1989)1月26日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)1月27日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-14754

⑳ 発 明 者 堀 田 吉 彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉑ 発 明 者 久 保 敬 司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉒ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
㉓ 代 理 人 弁 理 士 佐 田 守 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

可逆性感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 樹脂母材と、この樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分としてなり温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層を有する可逆性感熱記録材料において、前記有機低分子物質として炭素数16以上の高級脂肪酸の少くとも1種と、脂肪酸飽和ジカルボン酸及びその誘導体の少くとも1種とを95:5～20:80の重量比で用いたことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は温度による感熱層の可逆的な透明度変化を利用して画像形成及び消去を行なう可逆性感熱記録材料に関する。

従来技術

特開昭54-119377号及び特開昭55-154198号

には塩化ビニル系樹脂のような樹脂母材中に高級脂肪酸のような有機低分子物質を分散した感熱層を有する可逆性感熱記録材料が提案されている。この種の記録材料による画像形成及び消去は温度による感熱層の可逆的な透明度変化を利用したものであるが、不透明部が透明化する温度範囲の幅が2～4℃と狭いという欠点があった。このため、少なくとも一部が不透明な記録材料全体を透明化したり、あるいは、全体が不透明化な記録材料に透明画像を形成する際、温度制御が困難であった。またこの記録材料は透明から不透明に至る温度が70℃以下と低いため、透明状態で保存しておく、全面または部分的に不透明化するという不都合があった。

目 的

本発明の目的は高コントラストの画像を形成でき、しかも温度制御が容易で、且つ透明状態の保存性が優れた可逆性感熱記録材料を提供することである。

## 構成

本発明の可逆性感熱記録材料は樹脂母材と、この樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分としてなり温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層を有する可逆性感熱記録材料において、前記有機低分子物質として炭素数16以上の高級脂肪酸の少なくとも1種と、脂肪酸飽和ジカルボン酸及びその誘導体の少なくとも1種とを95:5~20:80の重量比で用いたことを特徴とするものである。

本発明の記録材料において透明状態と白濁不透明状態との違いは次のように推測される。すなわち、透明の場合には樹脂母材中に分散された有機低分子物質の粒子は有機低分子物質の大きな粒子で構成されており、片側から入射した光は散乱されること無く、反対側に透過するため透明に見える。また、白濁の場合には有機低分子物質の粒子は有機低分子物質の微細な結晶が集めた多結晶で構成され、個々の結晶の結晶軸がいろいろな方向を向い

ているため片側から入射した光は有機低分子物質粒子の結晶の界面で何度も屈折し、散乱されるため白く見える。

本発明の記録材料はこのような透明度変化を利用して画像形成及び消去を行なうもので、本発明によれば感熱層の透明化温度を従来よりも高く、且つその温度範囲を拡大することができる。これらの効果が得られるのは、感熱層に有機低分子物質として炭素数16以上の高級脂肪酸の少なくとも1種と、この高級脂肪酸よりも融点の高い脂肪酸飽和ジカルボン酸及びその誘導体の少なくとも1種とを混合使用したので、これら有機低分子物質等が加熱された時に共融する温度が高級脂肪酸単独の場合に比べて高くなると共に、その温度範囲が広がるからであると考えられる。

次に本発明記録材料の熱による透明度の変化を図面によって説明する。

第1図において、樹脂母材と、この樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分と

する感熱体は例えばT<sub>1</sub>以下の常温では白濁不透明状態にある。これをT<sub>1</sub>~T<sub>2</sub>間の温度に加熱すると透明になり、この状態で再びT<sub>1</sub>以下の常温に戻しても透明のままである。これは温度T<sub>1</sub>~T<sub>2</sub>からT<sub>2</sub>以下に至るまでに有機低分子物質が半溶融状態を経て多結晶から単結晶へと結晶が成長するためと考えられる。更にT<sub>2</sub>以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。次にこの温度を下げて行くと、再び透明状態をとることなく最初の白濁不透明状態に戻る。これは温度T<sub>2</sub>以上で有機低分子物質が溶融後、冷却されることにより多結晶が析出するためであると考えられる。なお、この不透明状態のものをT<sub>1</sub>~T<sub>2</sub>間の温度に加熱した後、常温、即ちT<sub>1</sub>以下の温度に冷却した場合には透明と不透明との間の状態をとることができる。また前記、常温で透明になったものも再びT<sub>2</sub>以上の温度に加熱し、常温に戻せば、再び白濁不透明状態に戻る。

即ち常温で不透明及び透明の両形態並びにその中間状態をとることができる。

従って熱を選択的に与えることにより感熱体を選択的に加熱し、透明地に白濁画像、白濁地に透明画像を形成することができ、その変化は何回も繰り返すことが可能である。そして、このような感熱体の背面に着色シートを配置すれば、白地に着色シートの色の画像または着色シートの色の地に白色の画像を形成することができる。また、オーバーヘッドプロジェクターなどで投影すれば、白濁部は暗部になり、透明部は光が透過し、スクリーン上では明部となる。

本発明の感熱記録材料を作るには一般に(1)樹脂母材及び有機低分子物質の2成分を溶解した溶液、又は(2)樹脂母材の溶液(溶剤としては有機低分子物質のうちの少なくとも1種を溶解しないものを用いる)に有機低分子物質を微粒子状に分散し、更にこれに高沸点溶剤を溶解してなる分散液をプラスチックフ

イルム、ガラス板、金属板等の支持体上に塗布乾燥して感熱層を形成することにより作られる。また感熱層形成用溶剤としては母材及び有機低分子物質の種類によって種々選択できるが、例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。なお、分散液を使用した場合はもちろんであるが、溶液を使用した場合も得られる感熱層中では有機低分子物質は微粒子として析出し、分散状態で存在する。

感熱層に使用される樹脂母材は有機低分子物質を均一に分散保持した層を形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。このため樹脂母材は透明性が良く、機械的に安定で、且つ成膜性の良い樹脂が好ましい。このような樹脂としてはポリ塩化ビニル；塩化ビニル～酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル～酢酸ビニル～ビニルアルコール共

重合体、塩化ビニル～酢酸ビニル～マレイン酸共重合体、塩化ビニル～アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体；ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン～塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン～アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体；ポリエステル；ポリアミド；ポリアクリレート又はポリメタクリレート或いはアクリレート～メタクリレート共重合体、シリコン樹脂等が挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用される。

一方、有機低分子物質は第1図の温度 $T_1$ ～ $T_2$ を選定することに応じて適宜選択すればよい。このような有機低分子物質としては炭素数16以上の高級脂肪酸の少くとも1種と脂肪酸飽和ジカルボン酸及びその誘導体の少くとも1種との混合物が用いられる。

炭素数16以上の高級脂肪酸の具体例としては、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ヘンエ

イコサン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ペンタコサン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、ノナコサン酸、メリシン酸、2-ヘキサデセン酸、トランス-3-ヘキサデセン酸、2-ヘプタデセン酸、トランス-2-オクタデセン酸、シス-2-オクタデカン酸、トランス-4-オクタデセン酸、シス-6-オクタデセン酸、エライジン酸、パセニン酸、トランス-ゴンドイン酸、エルカ酸、ブラシン酸、セラコレイン酸、トランス-セラコレイン酸、トランス-8, トランス-10-オクタデカジエン酸、リノエライジン酸、 $\alpha$ -エレオステアリン酸、 $\beta$ -エレオステアリン酸、ブソイドエレオステアリン酸、12,20-ヘンエイコサジエン酸等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用できる。

脂肪酸飽和ジカルボン酸としては下記表に示す化合物が例示できる。

万 国 名	慣 用 名	分 子 式	融点(℃)
succinic	コハク酸	$(CH_2)_2(CO_2H)_2$	185
glutaric	グルタル酸	$(CH_2)_3(CO_2H)_2$	98~9
adipic	アジピン酸	$(CH_2)_4(CO_2H)_2$	153.1
pinelic	ピメリン酸	$(CH_2)_5(CO_2H)_2$	105~5.5
suberic	スベリン酸	$(CH_2)_6(CO_2H)_2$	140
azelaic	アゼライン酸	$(CH_2)_7(CO_2H)_2$	107
sebacic	セバシン酸	$(CH_2)_8(CO_2H)_2$	133~3.5
undecanedioic	ウンデカン二酸	$(CH_2)_9(CO_2H)_2$	111
dodecanedioic	ドデカン二酸	$(CH_2)_{10}(CO_2H)_2$	128
tridecanedioic	トリデカン二酸	$(CH_2)_{11}(CO_2H)_2$	113.2
tetradecanedioic	テトラデカン二酸	$(CH_2)_{12}(CO_2H)_2$	125
pentadecanedioic	ペンタデカン二酸	$(CH_2)_{13}(CO_2H)_2$	114.8
hexadecanedioic	ヘキサデカン二酸	$(CH_2)_{14}(CO_2H)_2$	125.2
heptadecanedioic	ヘプタデカン二酸	$(CH_2)_{15}(CO_2H)_2$	118
octadecanedioic	オクタデカン二酸	$(CH_2)_{16}(CO_2H)_2$	124.8
nonadecanedioic	ノナデカン二酸	$(CH_2)_{17}(CO_2H)_2$	119.2

また脂肪酸飽和ジカルボン酸の誘導体としては下記化合物が例示できる。なおカッコ内は

融点(℃)である。

マロン酸	p-ニトロベンジルエステル(86)
"	S-p-ブロムベンジルチウロニウム塩(139)
"	ベンジルアンモニウム塩(143)
"	ジアミド (170)
"	アニリド (132)
コハク酸	p-ニトロベンジルエステル(88)
"	フェナシルエステル(148)
"	S-p-クロルベンジルチウロニウム塩(167)
"	ベンジルアンモニウム塩(148)
"	モノアミド(113)
"	アニリド (145)
"	ジヒドラジド(167)
グルタル酸	フェナシルエステル(105)
"	p-ブロムフェナシルエステル(137)
"	S-p-ブロムベンジルチウロニウム塩(149)
"	アニリド (126)
アジピン酸	p-ニトロベンジルエステル(106)
"	フェナシルエステル(88)
"	モノアミド(125)

アジピン酸	アニリド (152)
ピメリン酸	p-ブロムフェナシルエステル(137)
"	アニリド (113)
"	ジアニリド(155)
"	ジベンザルヒドラジド(185)
スベリン酸	p-ニトロベンジルエステル(85)
"	フェナシルエステル(102)
"	モノアミド(125)
"	アニリド (128)
アゼライン酸	p-ブロムフェナシルエステル(131)
"	p-フェニルフェナシルエステル(141)
"	モノアミド(93)
セバシン酸	フェナシルエステル(80)
"	p-フェニルフェナシルエステル(140)
"	ベンジルアンモニウム塩(122)

なお以上のような脂肪族飽和ジカルボン酸又はその誘導体の中では融点80～200℃のものが好ましい。また脂肪族飽和ジカルボン酸又はその誘導体を高級脂肪酸と混合使用する際は高級脂肪酸よりも融点の高い脂肪族飽和

ジカルボン酸又はその誘導体を夫々、選択使用することが好ましい。

いずれにしても高級脂肪酸とこれら有機低分子物質との割合は重量比で95:5～20:80の範囲が好ましい。また感熱層中の有機低分子物質と樹脂母材との割合は重量比で1:0.5～1:16程度が好ましく、1:1～1:3が更に好ましい。母材の比率がこれ以下になると、有機低分子物質を母材中に保持した膜を形成することが困難となり、またこれ以上になると、有機低分子物質の量が少ないため、不透明化が困難になる。

感熱層の厚さは一般に1～30μmである。これ以上厚いと熱感度が落ち、これより少ないとコントラストが低下する。

感熱層には以上のような成分の他、必要あれば下記のような添加物を加えることができる。

例えば可逆性感熱記録材料を繰返し使用する場合でも最大透明状態を示す温度範囲を維

持するために、以下に示すような界面活性剤を用いることができ、例えば一般的に界面活性剤として用いられているもので、多価アルコール高級脂肪酸エステル；多価アルコール高級アルキルエーテル；多価アルコール高級脂肪酸エステル、高級アルコール、高級アルキルフェノール、高級脂肪酸高級アルキルアミン、高級脂肪酸アミド、油脂又はポリプロピレングリコールの低級オレフィンオキサイド付加物；アセチレングリコール；高級アルキルベンゼンスルホン酸のNa、Ca、Ba又はMg塩；芳香族カルボン酸、高級脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸、硫酸モノエステル又はリン酸モノー又はジエステル、C<sub>6</sub>、Ba又はMg塩；低度硫酸化油；ポリ長鎖アルキルアクリレート；アクリル系オリゴマー；ポリ長鎖アルキルメタクリレート；長鎖アルキルメタクリレート～アミン含有モノマー共重合体；スチレン～無水マレイン酸共重合体；オレフィン～無水マレイン酸共重合体

等が挙げられる。また最大透明状態で維持される温度範囲を広げるためにフィルムの可塑剤として用いられているリン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、オレイン酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジオクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸アルキル610、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコール-2-エチルブチラート、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリ

ブチル等が挙げられる。

なお有機低分子物質とこれら添加物との割合は重量比で1:0.01~1:0.8程度が好ましい。

以下に本発明を実施例によって更に詳しく説明する。なお、部は全て重量部である。

#### 実施例 1

ベヘン酸	95部
$(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$	5部
塩化ビニル~酢酸ビニル共重合体 (UCC社製 VYHH)	250部
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	30部
テトラヒドロフラン	1500部

よりなる溶液を100 $\mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルム上にワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して15 $\mu\text{m}$ 厚の感熱層を設けることにより可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 2

ベヘン酸を80部とし、且つ $(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ を20部とした他は実施例1と同じ方法で可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 3

ベヘン酸を30部とし、且つ $(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ を70部とした他は実施例1と同じ方法で可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 4

$(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ の代りにコハク酸を用いた他は実施例2と同じ方法で可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 5

$(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ の代りにアゼライン酸を用いた他は実施例2と同じ方法で可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 6

$(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ の代りに $(\text{CH}_2)_{10}(\text{COOH})_2$ を用いた他は実施例2と同じ方法で可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 7

$(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ の代りに $(\text{CH}_2)_{10}(\text{COOH})_2$ を用いた他は実施例2と同じ方法で可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 1

ベヘン酸を98部とし、且つ $(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ を2部とした他は実施例1と同じ方法で可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 2

ベヘン酸を10部とし、且つ $(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ を90部とした他は実施例1と同じ方法で可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 3

$(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ を除きベヘン酸を100部とした他は実施例1と同じ方法で可逆性感熱記録材料を作成した。

なお、以上のようにして得られた記録材料はいずれも白色、不透明であった。

これらの記録材料を各々56サンプル用意し、各記録材料のサンプルについて65℃から1℃ずつ段階的に加熱後(各サンプルについて1℃なので、最高温度は120℃)、室温まで放冷し、これを黒色画用紙上に置き、マクベス濃度計RD514で反射濃度を測定した。この際、

反射率が1.0を超えた時点の温度を透明化温度として記録し、透明化温度範囲と透明化温度巾を測定した。なお透明化温度巾は上記記録した透明化温度範囲における温度を数えた時の数で表わす。その結果は下表のとおりである。

	透明化温度範囲 (℃)	透明化温度巾
実施例 1	72~78	7
実施例 2	73~87	15
実施例 3	79~91	13
実施例 4	72~83	12
実施例 5	67~77	11
実施例 6	73~94	22
実施例 7	71~85	15
比較例 1	74~77	4
比較例 2	85~88	4
比較例 3	72~74	3

#### 効 果

以上のように本発明の可逆性感熱記録材料は有機低分子物質として炭素数18以上の高級脂肪酸と高融点の脂肪族飽和ジカルボン酸又はその誘導体とを混合して用いたので、透明化温度範囲が高温となり、透明化温度巾が広がった結果、透明部の保存性が向上する（透明部が保存中に不透明化することが少なくなる）という利点があり、また記録材料全体を透明化する場合や白地に透明画像を形成する場合に、温度制御が容易になるという利点もある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明可逆性感熱記録材料の透明度変化による画像形成及び消去原理の説明図である。

特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 佐田 守雄 外1名



第1図

